

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92446

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.	識別記号	P I	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B
	4/88	4/88	S
	8/12	8/12	T

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-265138  
 (22) 出願日 平成 8 年(1996) 9月13日

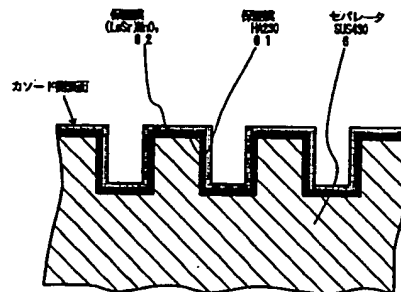
(71) 出願人 000154358  
 株式会社富士電機総合研究所  
 神奈川県横浜須賀市長坂2丁目2番1号  
 (72) 発明者 竹野入 俊司  
 神奈川県横浜須賀市長坂2丁目2番1号 株  
 式会社富士電機総合研究所内  
 (74) 代理人 弁理士 山口 康

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 電解質層との熱膨張差が小さく、安価で加工性に優れ、かつ酸化による電気抵抗の増加を生じる恐れのない金属セパレータを備えるものを得る。

【解決手段】 平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを金属材料からなるセパレータ6と交互に積層して構成される固体電解質型燃料電池において、セパレータ6を、例えばフェライト系ステンレス鋼の SUS430 より形成し、そのカソード側の表面に、耐熱合金、例えばHA230からなる第1の保護膜61と、例えば (LaSr)MnO<sub>3</sub> からなる第2の保護膜62を備えることとする。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、金属材料よりなるセパレータと交互に積層して構成される固体電解質型燃料電池において、セパレータのカソード側の表面に、耐熱合金からなる第1の保護膜と、第1の保護膜の上に形成された $(LaSr)MO_3$ （但しMは、Co、Ni、Crのうちのいずれかである）からなる第2の保護膜を備えることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】前記の耐熱合金が、HA230あるいはUS310Sであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】前記の第1の保護膜が、溶射したのち熱処理を行って形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項4】熱処理が、窒素雰囲気において行われていることを特徴とする請求項3に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項5】熱処理が、耐熱合金の焼結温度を熱処理温度として行われていることを特徴とする請求項3または4に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項6】平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、金属材料よりなるセパレータと交互に積層し、かつセルとセパレータとの間にガスシール部材を介装して構成される固体電解質型燃料電池において、ガスシール部材が、固体電解質型燃料電池の運転温度において焼結されるセラミックス材料からなるシール材を用いて形成されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項7】ガスシール部材が、前記のセラミックス材料からなるシール材に混合物全体に対するガラスの含有量が10～20 vol%となるようにガラスを混合して形成されていることを特徴とする請求項6に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項8】ガスシール部材を構成する前記のセラミックス材料が、 $MgO-SiO_2$ （Enstatite 単相組成）であることを特徴とする請求項6または7に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項9】平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、セパレータと交互に積層して構成される固体電解質型燃料電池において、前記のカソードが、 $(LaSr)MnO_3$ に造孔材としてのカーボンとバインダーとしての熱硬化性樹脂を加えて混合し、乾燥し分級した粉末を用いて形成されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項10】前記のカソードが、前記のごとく混合し、乾燥し分級した粉末を溶射して形成されていることを特徴とする請求項9に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項11】造孔材として加える前記のカーボンが、グラファイトカーボンであることを特徴とする請求項9

に記載の固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、固体電解質を用いて電気化学反応によってそのギブスの自由エネルギーを電気エネルギーに変換する固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】イットリア安定化ジルコニア（YSZ）等の酸化物固体電解質を用いる燃料電池は、作動温度が800～1000℃という高温であるため発電効率が高く、また燃料ガスの改質の簡素化が期待されるという利点を有する。さらに、電解質が固体であるため取扱いが容易で、かつ長期的安定性に優れるという利点も有することから、次世代の燃料電池として期待され、官民を問わず様々な機関においてその開発が進められている。

【0003】図7は、支持膜方式の固体電解質型燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell、以下SOFCと略記する）の基本構成を示す模式断面図である。SOFCは、本図のように、電解質層2の両面にアノード1（本図の場合はセル基板を兼ねる）とカソード3を配して構成され、800～1000℃の温度において、アノード1側に水素あるいは改質ガスを、カソード3側に酸素または空気を供給することにより電気エネルギーを得るものである。

【0004】SOFCは、円筒型と平板型とに大別され、平板型はさらにセルの構造上大きく2種類に分類される。一つは、焼結法等により作製した自立した電解質層の両側にアノードとカソードとを作製してセルを構成する自立膜方式のSOFCであり、もう一つは、基板の上にアノード、電解質層、カソードを形成することによりセルを構成する支持膜方式のSOFCである。なお、例えば図6の構成のように、アノードあるいはカソードが基板を兼ねる場合には、別途基板を備える必要はない。円筒型のSOFCは、ガスシールを特に必要とせず、スタック化が比較的容易なため開発が進んでいるが、平板型と比較して電池の単位体積当たりの出力密度が低くなるという点が指摘されている。これに対して平板型支持膜方式のSOFCは、出力密度が高く、かつセルの大面積化が可能なものとして期待されている。

【0005】図8は、従来の平板型支持膜方式のSOFCのスタックの基本構成例を示す分解斜視図である。図に見られるように、本構成のSOFCにおいては、多孔質の平板状のセル基板5の上に、アノード4、電解質層2を形成し、さらにその上部の中心部にカソード3を形成してセルが構成されている。さらに、このように構成されたセルを、ガラス材よりなるシール部材12A、12Bを介在させて、ガス不透透性材料よりなるセパレータ6と交互に積層することによりスタックが構成されている。セルのカソード3の外側に位置する外縁部には、積層方向に貫通する4個のマニホールド、すなわち、燃

料ガス入口マニホールド7、酸化剤ガス入口マニホールド8、燃料ガス出口マニホールド9、および酸化剤ガス出口マニホールド10が備えられている。セパレータ6には、上記のマニホールドに連通する4個のマニホールドのほか、セル基板5を介してアノード4に面する一方の主に、燃料ガス入口マニホールド7から燃料ガス出口マニホールド9へと連通する複数の燃料ガス流通溝11が、また、カソード3に面するもう一方の主に、酸化剤ガス入口マニホールド8から酸化剤ガス出口マニホールド10へと連通する図示しない複数の酸化剤ガス流通溝が形成されている。したがって、燃料ガス入口マニホールド7に燃料ガスとして水素あるいは改質ガスを供給し、酸化剤ガス入口マニホールド8に酸化剤ガスとして酸素あるいは空気を供給すると、水素あるいは改質ガスは多孔質のセル基板5を拡散してアノードへと達し、また酸素あるいは空気はカソード3へと達して、電気化学反応を生じて電気エネルギーが得られることとなる。各セルで得られた電気エネルギーは、セルの両端のセパレータ6に集電され、その間に電圧を発生することとなり、多数のセルを積層したスタックの両端には、各セルの電圧を直列接続した電圧が得られることとなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のごとき構成の平板型支持膜方式のSOFCにおいて、最重要構成要素である電解質層2に用いる材料としては、価格、性能等の観点から、現在のところYSZに代わる材料が無い。ため、他の構成要素もYSZと熱膨張係数の適合した材料を用いて構成する必要がある。セパレータ6に用いられている代表的な材料は、ペロブスカイト型酸化物セラミックスの $\text{LaCrO}_3$ であるが、近年、高い強度と延性を備えた耐熱金属がセパレータの材料として注目されており、様々な合金材料がその候補として提案されている。しかしながら、候補として挙げられている材料のうち、通常使用されているNi-Cr系耐熱合金は、加工性が悪く、さらに電解質に用いられるYSZとの熱膨張係数の差が比較的大きいという問題点がある。また、SUS310Sのようなオーステナイト系ステンレス鋼は加工性が良く、かつ耐熱性に優れるが、YSZとの熱膨張係数の差が過大である。これに対して、SUS430のようなフェライト系ステンレス鋼は加工性が良く、かつコストが安く、YSZとの熱膨張係数の差も比較的小さいという長所をもっているが、一方、耐熱性が悪く、SOFCの運転温度においてはカソード側で発電に伴って発生した酸素によって酸化を生じ、電気抵抗が増大してしまうという問題がある。

【0007】また、セルとセパレータ6との間に気密性を保持するために介装されるシール部材12A、12Bにはガラス材が用いられているが、例えばバイレックスガラスにおいては、熱膨張係数が約 $5 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ で、電解質(約 $11 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ )および金属(約 $11 \sim 20 \times 10^{-6}$

$(\text{K}^{-1})$ )との差が大きいため、熱サイクルによって割れを生じ、シール性が損なわれるという問題があり、また、ガラス材はSOFCの運転温度においては液状となるので、流出してシール材が減少したり、あるいは燃料ガス流通溝11へと流れ込んでガスの流れを阻害する等の事態を引き起こす恐れがある。

【0008】さらに、カソード3は、通常スラリーコーティング法あるいはフレーム溶射法等の方法を用いて形成されているが、カソードの材料として用いられる $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ に溶射法を適用する場合には、流動性を確保するために $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の比較的大きい粒径の粉末として使用する必要がある。スラリーコーティング法でしばしば用いられるサブミクロンないし数ミクロンの粉末に比較して触媒活性が劣るという欠点があった。この欠点を補う方法として、粒径の小さな粒子を仮焼成して用いたり、運転温度において消失するカーボン等の造孔材を混入する等の方法が提案されてきた。しかしながらその後の検討により、仮焼成により生成する空孔は溶射中に閉空孔になりやすく、ガスを透過し触媒活性に寄与する空孔を作り出すのは困難であること、また、カーボンや樹脂系の造孔材は、自身が溶射により溶融、堆積するわけではないので、カソード材と混合しただけでは、溶射を行っても膜中にほとんど入らないことが明らかとなってきた。

【0009】この発明の目的は、上記のごとき従来技術の課題を解消し、電解質層との熱膨張係数の差が小さく、安価で加工性に優れ、かつカソード側で酸化による電気抵抗の増大を生じる恐れのない金属セパレータを備えたSOFC、流動化して流失したり、熱サイクルにより破損したりする恐れのないガスシール部材を備えたSOFC、さらには、均一性に優れ、かつ触媒活性の高いカソードを備えたSOFCを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明においては、

(1) 平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、金属材料よりなるセパレータと交互に積層して構成される固体電解質型燃料電池において、セパレータのカソード側の表面に、耐熱合金からなる第1の保護膜と、第1の保護膜の上に形成した $(\text{LaSr})\text{MO}_3$ (但しMは、Co, Mn, Crのうちのいずれかとする)からなる第2の保護膜を備えることとし、

(2) さらに、上記の第1の保護膜を、例えばHA230あるいはSUS310S等の耐熱合金を溶射したのち、例えば、窒素雰囲気において、耐熱合金の焼結温度を熱処理温度として、熱処理を行って形成することとする。

【0011】(3) また、平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、金属材料よりなるセパレータと交互に積層し、か

つセルとセパレータとの間にガスシール部材を介装して構成される固体電解質型燃料電池において、ガスシール部材を、固体電解質型燃料電池の運転温度において焼結されるセラミックス材料、例えば $\text{MgO-SiO}_2$  (Enstatite 単相組成) からなるシール材を用いて形成することとする。

【0012】(4)さらに、上記のガスシール部材を、上記のセラミックス材料からなるシール材に混合物全体に対するガラスの含有量が10~20 vol%となるようにガラスを混合して形成することとする。

(5)また、平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、セパレータと交互に積層して構成される固体電解質型燃料電池において、カソードを、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ に造孔材としてのカーボン、例えばグラファイトカーボンとバインダーとしての熱硬化性樹脂を加えて混合し、乾燥し分級した粉末を用いて、例えば溶射により、形成することとする。

【0013】上記(1)のごとくとすれば、セパレータが2層の保護膜により覆われることとなるので、耐酸化性が向上し、電気抵抗が増大する危険性がなくなる。したがって、安価で加工性に優れ、かつ電解質との熱膨張係数の差が比較的小さいフェライト系ステンレス鋼をセパレータの材料として用いることが可能となるので、熱サイクルによる破損の危険性も大幅に抑制されることとなる。

【0014】特に、上記(2)のごとくとすれば、熱処理によって、セパレータと耐熱合金からなる第1の保護膜との間の接合強度が増し、緻密で信頼性の高い保護膜が形成されるので、より確実に耐酸化性が向上することとなり、電気抵抗の増大が防止されることとなる。また、上記(3)のごとく、ガスシール部材に固体電解質型燃料電池の運転温度において焼結されるセラミックス材料からなるシール材を用いることとすれば、ガスシール部材が流動化して流出する恐れがなく、また電解質層のYSZとはほぼ同等の熱膨張係数をもつので、熱サイクルに対しても破損することのないガスシールが得られることとなる。

【0015】さらに、上記(4)のごとく、シール材に10~20 vol%のガラスを混合して形成することとすれば、熱膨張係数が電解質層のYSZとはほぼ同等に保持され、かつ、セラミックス材料の空孔が、溶融したガラスによって充填されるので、より緻密なシールとなり、信頼性の高いシールが得られることとなる。また、上記(5)のごとくとすれば、流動性が良く、触媒活性の高い粉末を用いて溶射法によりカソードが形成されることとなるので、均一性に優れ、優れた触媒特性を備えたカソードが得られることとなる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を例を挙げて説明する。

＜実施例1＞図1は、本発明のSOFCの実施例1におけるセパレータの基本構成を模式的に示す要部の断面図である。本実施例の特徴は、フェライト系ステンレス鋼のSUS430からなるセパレータ6のカソード側の表面に、耐熱合金のHA230からなる第1の保護膜61と、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ からなる第2の保護膜62との2層の保護膜を備えた点にある。

【0017】本構成は以下のごとき方法により形成される。すなわち、まず、厚さ6mmのSUS430板の両面に、図8のセパレータ6に示したごとく、燃料ガス入口マニホールド7、酸化剤ガス入口マニホールド8、燃料ガス出口マニホールド9、および酸化剤ガス出口マニホールド10と、複数の燃料ガス通流溝11、ならびに図示しない複数の空気通流溝を形成する。次に、カソード側の表面にサンドブラスト処理を行ったのち、耐熱合金のHA230をプラズマ溶射法を用いて成膜する。表1は、このときの溶射条件、ならびにこの溶射条件で得られた試料の皮膜のガス透過係数の測定値を示したものである。続いて、成膜したHA230の皮膜の上に、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ をプラズマ溶射法を用いて成膜する。表2は、このときの溶射条件、ならびにこの溶射条件で得られた試料の皮膜のガス透過係数の測定値を示したものである。

【0018】

【表1】

プラズマガス	Ar: 50 (l/min) $\text{H}_2$ : 10 (l/min)
入 力	33 (kW)
粉末供給速度	25 (g/min)
溶射距離	130 (mm)
ガス透過係数	$1.0 \times 10^{-7}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

【0019】

【表2】

プラズマガス	Ar: 40 (l/min) $\text{H}_2$ : 18 (l/min)
入 力	40 (kW)
粉末供給速度	15 (g/min)
溶射距離	90 (mm)
ガス透過係数	$9.0 \times 10^{-7}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

図2は、上記の方法を用いて作製された試料の保護膜の形成状態を示す断面のSEM写真である。図に見られるように2層の保護膜は比較的緻密に形成されている。また、表1、表2に示したガス透過係数からもわかるように、いずれの保護膜も、約200 $\mu\text{m}$ 程度の厚さに形成すれば、十分なガス透過阻止性能を備えることとなる。

【0020】このように、セパレータ6のカソード側の表面に、耐熱合金のHA230 からなる第1の保護膜61と、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  からなる第2の保護膜62との2層の保護膜を備えれば、セパレータ6をフェライト系ステンレス鋼の SUS430 を用いて形成しても酸化が防止されるので、安価で加工性に優れ、かつ電解質層と熱膨張係数が近く熱サイクルによる損傷を引き起こさないセパレータを構成することができる。

【0021】＜実施例2＞本実施例は、実施例1のごとく、SUS430からなるセパレータ6のカソード側の表面に、HA230 からなる第1の保護膜61と、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  からなる第2の保護膜62との2層の保護膜を備えて形成するものにおいて、HA230 からなる第1の保護膜61を形成したのち、熱処理を行い、その後、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  からなる第2の保護膜62を形成することにより作製する実施例である。

【0022】すなわち、本実施例では、各種マニホールドとガス流通溝を加工したSUS430板に HA230をプラズマ溶射して成膜したのち、約 50 Paの窒素雰囲気において、HA230の焼結温度、すなわち1200～1300℃で 2～10時間程度の熱処理を行い、そののち、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ をプラズマ溶射して第2の保護膜62を形成する。図3は、SUS430板に HA230をプラズマ溶射して成膜し、上記のごとく熱処理を行った試料の保護膜の形成状態を示す断面のSEM写真である。図に見られるように、SUS430と HA230との界面が消失し、相互に拡散した界面が形成されている。すなわち、熱処理によって、HA230からなる保護膜のセパレータへの付着強度が向上し、さらに界面の消失により界面電気抵抗が存在しなくなって発電効率が向上することとなる。

【0023】したがって、本実施例のごとく形成すれば、セパレータをフェライト系ステンレス鋼の SUS430を用いて形成しても酸化の恐れがなく、安価で加工性に優れ、熱サイクルによる損傷を引き起こさないセパレータを構成できるばかりでなく、信頼性が高く、内部抵抗損失の少ない効率的なセパレータが得られることとなる。

【0024】なお、上記に示した実施例1および実施例2の構成では、第1の保護膜61に耐熱合金のHA230を、また、第2の保護膜62に $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ を用いている

が、HA230 に代わって同じく耐熱合金であるSUS310Sを用いても、また $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ に代わって $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$ 、あるいは $(\text{LaSr})\text{CrO}_3$ を用いても、同様の効果が得られることは、これらの材料の特性の類似性から容易に類推することができる。

【0025】＜実施例3＞本実施例は、セルとセパレータとの間に介装してガスのシールを行うガスシール部材に関するもので、低融点で、電解質層に用いるYSZとほぼ同等の熱膨張係数を持ち、かつSOFCの運転温度で焼結するセラミックス材料をシール材として用いる実施例である。

【0026】すなわち、本実施例においては、上記の特性をもつセラミックス材料として、 $\text{MgO-SiO}_2$  (Enstatite 単相組成、融点:1570℃)を用いる。まず、これにバインダーを加えてペーストを作製する。つぎに、本ペーストを用いてドクターブレード法により厚さ 200～500  $\mu\text{m}$ 程度のシートを作製し、前記の図8のシール部材12A、12Bに示したものと同様の形状に加工する。ついで、加工したシートを、図8に示したごとく、セルとセパレータとの間に介装して積層し、スタックを形成する。なお、作製されたシートは柔軟性および弾力性を備えており、スタック形成時に割れやクラックを生じることはない。続いて、形成したスタックを運転温度まで上昇させる。この時、 $\text{MgO-SiO}_2$ は運転温度の 900～1000℃で、焼結し緻密化するので、セルあるいはセパレータの表面を通るガスのクロスリークならびに外部への漏れを防止することとなる。

【0027】図4は、950℃で10時間の熱処理を行った $\text{MgO-SiO}_2$ の断面の組織を示すSEM写真である。熱処理前の $\text{MgO-SiO}_2$ の一次粒子は 10  $\mu\text{m}$ 以下の微粉末であったが、熱処理によって粒子成長を起こしており焼結が進んでいることが確認できる。このように、 $\text{MgO-SiO}_2$ はSOFCの運転温度で容易に焼結されることがわかる。

【0028】また、表3の中に示したように、 $\text{MgO-SiO}_2$ の熱膨張係数は電解質層に用いられるYSZとよく一致しているため、熱サイクルを受けても、従来例のガラス材で見られたごとき破損を生じる恐れがない。

【0029】

【表3】

物質名	融点 (°C)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )
YSZ	2700	10.5
MgO-SiO <sub>2</sub> (Enstatite)	1570	11.5
MgO-SiO <sub>2</sub> (Forsterite + Periclase)	1890	10.5
MgO-SiO <sub>2</sub> (Enstatite) + バイレックス 10.5vol%	1570	10.5
MgO-SiO <sub>2</sub> (Enstatite) + バイレックス 15.8vol%	"	10.0

＜実施例4＞本実施例もガスシール部材に関するもので、上記の実施例3においてシール材として用いた、低融点で電解質層に用いるYSZとほぼ同等の熱膨張係数を持ち、かつSOFCの運転温度で焼結するセラミックス材料に、さらに混合物に対するガラスの含有量が10～20 vol%となるようにガラスを混合して用いる実施例である。

【0030】すなわち、本実施例においては、MgO-SiO<sub>2</sub> (Enstatite 単相組成) と混合物全体積に対して 15vol% のバイレックスガラス粉末とバインダーを混合してペーストを作製し、これを用いてドクターブレード法により厚さ 200～500  $\mu\text{m}$  程度のシートを作製し、図8のシール部材12A、12Bに示したものと同様の形状に加工する。加工したシートをセルとセパレータとの間に介装してスタックを形成したのち、運転温度まで昇温する。このとき、MgO-SiO<sub>2</sub> は焼結して緻密化するとともに、焼結が不十分な部分や、シール材とセパレータ、あるいはシール材とセルの接触が不十分な部分に軟化したガラスが入り込むこととなり、シールの緻密性が一段と向上することとなる。

【0031】図5は、MgO-SiO<sub>2</sub> に混合物全体積に対して 15vol% のバイレックスガラス粉末を混合してYSZ上に形成した試料について、950°C、10時間の熱処理を行ったときの断面の組織を示すSEM写真である。MgO-SiO<sub>2</sub> 粒子の間がガラス（図中で黒く見える部分）により満たされており、緻密なシールが形成されていることがわかる。

【0032】また、上述の表3の中に示したように、MgO-SiO<sub>2</sub> に10～20 vol% のバイレックスガラスを混合したシール材の熱膨張係数は電解質層に用いられるYSZとよく一致しているので、熱サイクルを受けても、従来例のガラス材で見られたとき破損を生じる恐れがない。なお、実施例3および実施例4においては、スタックを形成する際に作製したシートを用いることとしているが、シートにペーストを塗布したものをを用いてもよく、また、ペーストのみを塗布してスタックを形成することとしてもよい。

【0033】また、実施例3および実施例4において

は、シール材として用いる低融点で、電解質に用いるYSZとほぼ同等の熱膨張係数を持ち、かつSOFCの運転温度で焼結するセラミックス材料に、MgO-SiO<sub>2</sub> を用いることとしているが、CaO-SiO<sub>2</sub> 等も同様の特性を備えており、これらを用いても同等の効果が得られることとなる。

【0034】＜実施例5＞本実施例は、均一性に優れ、優れた触媒特性を備えたカソードに関する実施例である。図6は、カソードの形成に用いる粉末の製造法のフローチャートである。まず、数 $\mu\text{m}$ オーダーの (LaSr)MnO<sub>3</sub> および数～数十 $\mu\text{m}$ オーダーのグラファイトカーボン粉末に、バインダーとして熱硬化性のエポキシ樹脂を加え、混合した後、大気中室温にて乾燥する。乾燥後、粉末を粉砕し、150 $\mu\text{m}$  に分級することによって、造孔材を含む (LaSr)MnO<sub>3</sub> 粉末が完成する。

【0035】上記のごとく作製された粉末を、フレーム溶射法によって電解質層の上、あるいは支持体の上に溶射する。フレーム溶射法の溶射条件、ならびにこの溶射条件で得られた試料の皮膜のガス透過係数は、表4に示した通りである。

【0036】

【表4】

ガス	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : 11 (l/min) O <sub>2</sub> : 18.3 (l/min)
粉末供給速度	25 (g/min)
溶射距離	170 (mm)
ガス透過係数 (as-depo.)	$9.0 \times 10^{-1}$ (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )

次いで、セルを形成し、スタック中に組み込み、運転温度まで昇温する。この時、800°C付近においてカソード中のカーボンがCO<sub>2</sub>となって完全に消失し、カーボンが占めていた部分が空孔となることによって、カソードがより多孔質となる。

【0037】したがって、上記のごとく形成したカソードにおいては、溶射に用いる粉末が数 $\mu\text{m}$ オーダーの微

細な  $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  から構成されるので、高活性のカソードが得られることとなる。また、粉末を  $150\mu\text{m}$  に造粒して溶射に用いるので、粉末の流動性がよく均一性のよいカソードが得られる。さらに、運転温度への昇温に際して、粉末中に分散したカーボン粉末が消失して空孔を生成するため、多孔質のカソードが得られることとなる。

【0038】なお、バインダーとして熱硬化性樹脂を用いているので、溶射中に粉末導入管内や溶射ガン内で温度が上昇した場合にも、バインダーが軟化して付着し粉詰まりを引き起こす恐れはない。

【0039】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、

(1) 平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、金属材料よりなるセパレータと交互に積層して構成される固体電解質型燃料電池において、セパレータのカソード側の表面に、耐熱合金からなる第1の保護膜と、第1の保護膜の上に形成した  $(\text{LaSr})\text{MO}_3$  (但しMは、Co, Mn, Crのうちのいずれかとする) からなる第2の保護膜を備えることとしたので、電解質層との熱膨張係数の差が小さく、安価で加工性に優れ、かつカソード側で酸化による電気抵抗の増大を生じる恐れのない金属セパレータを備えた固体電解質型燃料電池が得られることとなった。

【0040】(2) さらに、上記の第1の保護膜を、例えば HA230あるいは SUS310S等の耐熱合金を溶射したのち、例えば、窒素雰囲気において、耐熱合金の焼結温度を熱処理温度として、熱処理を行って形成することとすれば、セパレータと耐熱合金からなる第1の保護膜との間の接合強度が増し、緻密で信頼性の高い保護膜が形成されるので、より確実に耐酸化性が向上するので、より好適である。

【0041】(3) また、平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、金属材料よりなるセパレータと交互に積層し、かつセルとセパレータとの間にガスシール部材を介装して構成される固体電解質型燃料電池において、ガスシール部材を、固体電解質型燃料電池の運転温度において焼結されるセラミックス材料、例えば  $\text{MgO-SiO}_2$  (Enstatite 単相組成) からなるシール材を用いて形成することとしたので、流動化して流失したり、熱サイクルにより破損したりする恐れのないガスシール部材を備えた固体電解質型燃料電池が得られることとなった。

【0042】(4) さらに、上記のガスシール部材を、上記のセラミックス材料からなるシール材に混合物全体に対するガラスの含有量が10~20 vol%となるようにガラスを混合して形成することとすれば、セラミックス材料の空孔が、溶融したガラスによって充填されるの

で、より緻密で、信頼性の高いシールが得られることとなるので、より好適である。

【0043】(5) また、平板状のセル基板の上にアノード、固体電解質層ならびにカソードを積層してなるセルを、セパレータと交互に積層して構成される固体電解質型燃料電池において、カソードを、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  に造孔材としてのカーボン、例えばグラファイトカーボンとバインダーとしての熱硬化性樹脂を加えて混合し、乾燥し分級した粉末を用いて、例えば溶射により、形成することとしたので、均一性に優れ、かつ触媒活性の高いカソードを備えた固体電解質型燃料電池が得られることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解質型燃料電池の実施例1にお

けるセパレータの基本構成を模式的に示す要部の断面図

【図2】実施例1に示した方法を用いて作製された試料の保護膜の形成状態を示す断面のSEM写真

【図3】実施例2に示したごとく、SUS430板に HA230をプラズマ溶射して成膜し、熱処理を行った試料の保護膜の形成状態を示す断面のSEM写真

【図4】実施例3に示したごとく、950℃で10時間の熱処理を行った  $\text{MgO-SiO}_2$  の断面の組織を示すSEM写真

【図5】実施例4に示したごとく、 $\text{MgO-SiO}_2$  に15 vol%のバイレックスガラス粉末を混合してYSZ上に形成した試料について、950℃、10時間の熱処理を行ったときの断面の組織を示すSEM写真

【図6】実施例5に示したカソードの形成に用いる粉末の製造法のフローチャート図

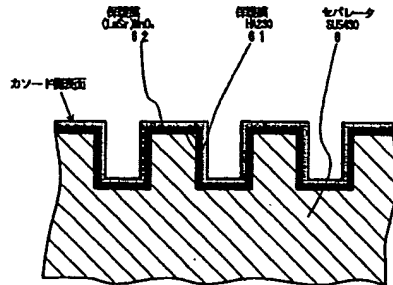
【図7】支持膜方式の固体電解質型燃料電池の基本構成を示す模式断面図

【図8】従来の平板型支持膜方式の固体電解質型燃料電池のスタックの基本構成例を示す分解斜視図

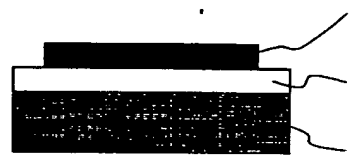
【符号の説明】

- 2 電解質層
- 3 カソード
- 4 アノード
- 5 セル基板
- 6 セパレータ
- 7 燃料ガス入口マニホールド
- 8 酸化剤ガス入口マニホールド
- 9 燃料ガス出口マニホールド
- 10 酸化剤ガス出口マニホールド
- 11 燃料ガス通流溝
- 12A シール部材(カソード側)
- 12B シール部材(アノード側)
- 61 保護膜(HA230)
- 62 保護膜  $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$

【図1】

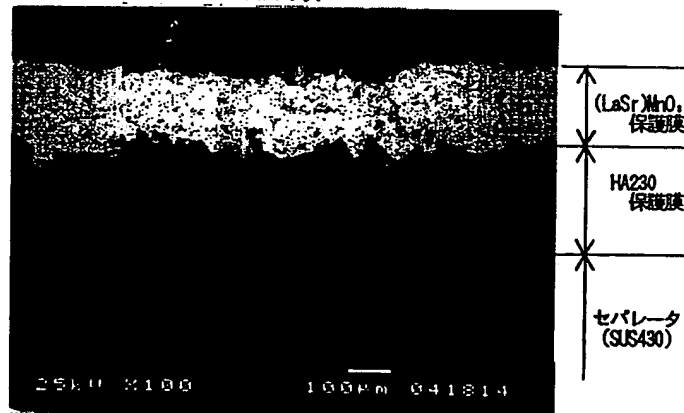


【図7】



【図2】

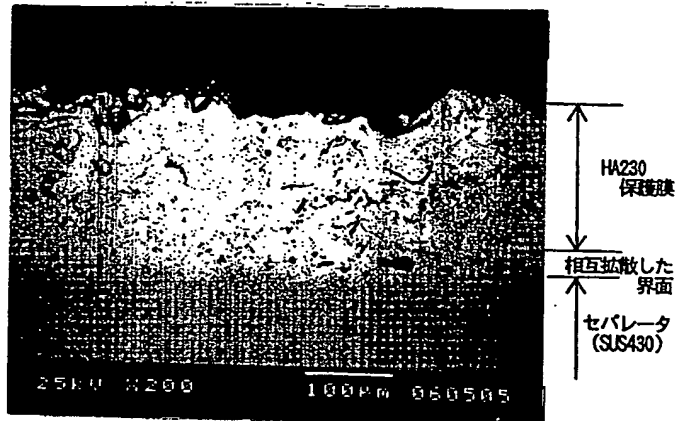
図面代用写真





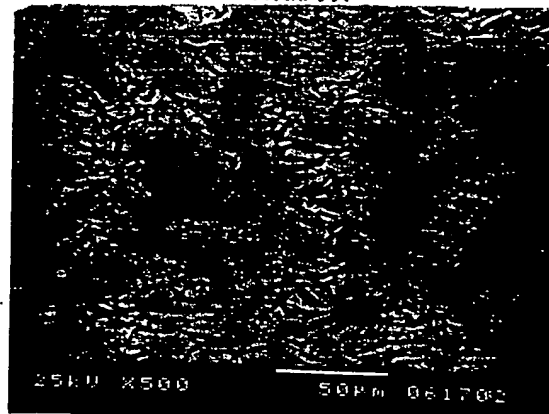
【図3】

図面代用写真

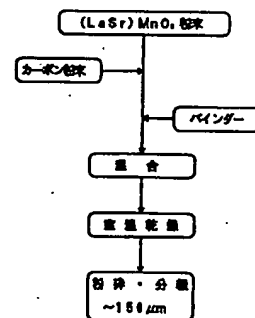


【図4】

図面代用写真



【図6】

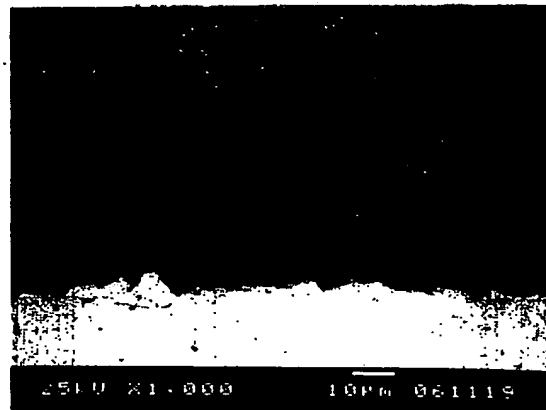


(10)

特開平10-92446

【図5】

図面代用写真



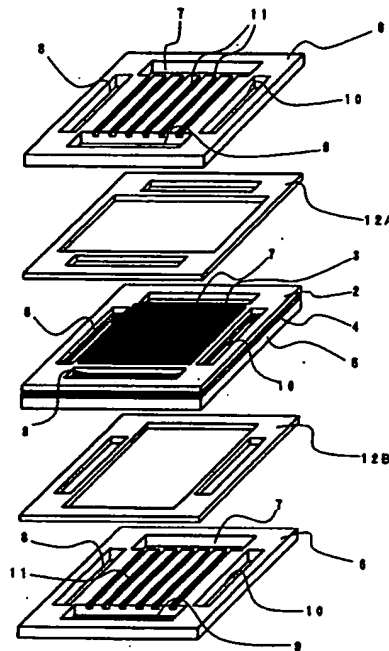
パイレックス  
ガラス  
(黒い部分)  
  
 $\text{MgO-SiO}_2$   
(粒子部分)

シール

YSZ

BEST AVAILABLE COPY

【図8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年11月6日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のごとき構成の平板型支持膜方式のSOFCにおいて、最重要構成要素である電解質層2に用いる材料としては、価格、性能等の観点から、現在のところYSZに代わる材料が無いため、他の構成要素もYSZと熱膨張係数の適合した材料を用いて構成する必要がある。セパレータ6に用いられている代表的な材料は、ペロブスカイト型酸化物セラミックスの $\text{LaGaO}_3$ であるが、近年、高い強度と延性を備えた耐熱金属がセパレータの材料として注目されており、様々な合金材料がその候補として提案されている。

しかしながら、候補として挙げられている材料のうち、通常使用されているNiCr系耐熱合金は、加工性が悪く、さらに電解質に用いられるYSZとの熱膨張係数の差が比較的大きいという問題点がある。また、SUS316Sのようなオーステナイト系ステンレス鋼は加工性が良く、かつ耐熱性に優れるが、YSZとの熱膨張係数の差が過大である。これに対して、SUS430のようなフェライト系ステンレス鋼は加工性が良く、かつコストが安く、YSZとの熱膨張係数の差も比較的小さいという長所をもっているが、一方、耐熱性が悪く、SOFCの運転温度においてはカソード側で酸化剤ガスとして供給する空気によって酸化を生じ、電気抵抗が増大してしまうという欠点がある。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

(12)

特開平10-92446

【補正内容】

【0036】

【表4】

ガ ス	$C_6H_6$ ; 11 (l/min) $O_2$ ; 18.8 l/min
粉末供給速度	25 (g/min)
噴射距離	170 (mm)
ガス透過係数 ( as-depo.)	$6.0 \times 10^{-4}$ (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )

度まで昇温する。この時、800℃付近においてカソード中のカーボンが  $CO_2$  となって完全に消失し、カーボンが占めていた部分が空孔となることによって、カソードがより多孔質となる。

次いで、セルを形成し、スタック中に組み込み、運転温